

JP 60 24 2041 A2

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Pat ntschrift
①1 DE 3512867 C2

⑤1 Int. Cl. 4:
C04B 35/54
H 01 M 4/98

②1 Aktenzeichen: P 35 12 867.4-45
②2 Anmeldetag: 8. 4. 85
④3 Offenlegungstag: 24. 10. 85
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 25. 8. 87

DE 3512867 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
10.04.84 JP 71659/84

⑦1 Patentinhaber:
Kureha Kagaku Kogyo K.K., Nihonbashi,
Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Fhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu
Stolberg-Wernigerode, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von
Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000
Hamburg

⑦2 Erfinder:

Fukuda, Hiroyuki; Shigeta, Masatomo; Kaji,
Hisatsugu, Iwaki, Fukushima, JP; Saitoh, Kuniyuki,
Abiko, Chiba, JP

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:
NICHTS-ERMITTELT

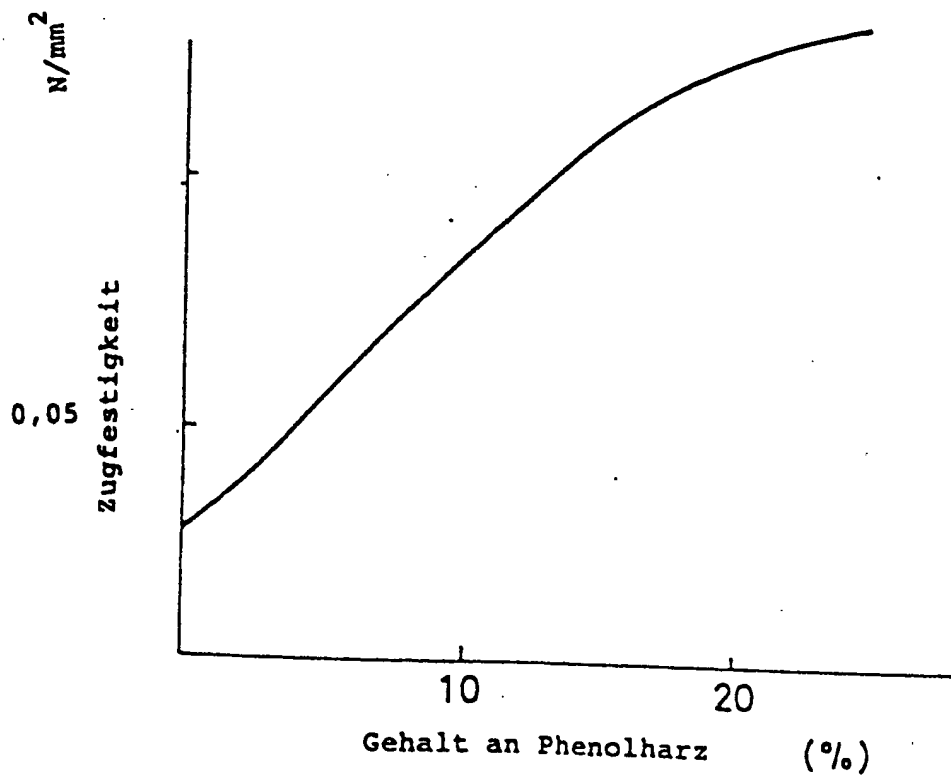
⑤4 Verfahren zum Herstellen einer verstärkten flexiblen Graphitfolie und Graphitfolie

DE 3512867 C2

NP 1.00
Vater...
EP 80

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Numm r: 35 12 867
Int. Cl.4: C 04 B 35/54
Veröffentlichungstag: 25. Juni 1987



Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer verstärkten flexiblen Graphitfolie, dadurch gekennzeichnet, daß man

- eine flexible Graphitfolie mit oder ohne Entlüftungsbehandlung in eine Lösung flüssigen wärmehärtbaren Harzes einer Carbonisierungsausbeute von mehr als 20% eintaucht,
- die in das flüssige wärmehärtbare Harz eingetauchte flexible Graphitfolie einer druckverringenden Behandlung unterwirft, wobei man die Maßnahmen des Verringerns des atmosphärischen Drucks, Zurückkehrens zu Normaldruck, wenn die niedrig siedenden Bestandteile in der Flüssigkeit zu gasen beginnen, und dann erneuten Verringerns des Drucks mindestens einmal wiederholt, und dann
- das imprägnierte flüssige wärmehärtbare Harz durch Heißpressen härtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wärmehärtbares Harz ein Phenolharz- oder Epoxyharz-Klebstoffmittel verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmehärtbare Harz in die flexible Graphitfolie in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% der Folie imprägniert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die behandelte Graphitfolie herausnimmt und die auf den Oberflächen derselben verbliebene Flüssigkeit entfernt.

5. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß man außerdem die so erhaltene verstärkte flexible Graphitfolie nach dem Wärmehärten bei einer Temperatur über 800°C calciniert.

6. Verstärkte flexible Graphitfolie hergestellt nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Gaspermeabilität von $0,2 \times 10^{-4}$ bis $1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s} \cdot \text{mbar}$, eine Quellzahl von nicht mehr als 6 und eine Zugfestigkeit von 0,05 bis 0,5 N/mm².

7. Graphitfolie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an imprägniertem Harz in dem Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% liegt.

8. Graphitfolie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmehärtbare Harz Phenolharz- oder Epoxyharz-Klebstoffe enthält.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruchs.

Bislang wurden Folien auf Basis expandierten Graphits durch Formpressen expandierter Graphitteilchen hergestellt und für hitzefeste Verpackungen oder Dichtungen und Trennschichten für Brennstoffzellen und dergleichen verwendet.

Da es sich aber nicht vermeiden läßt, daß die bekannten Graphitfolien kleine Hohlräume zwischen den komprimierten, expandierten Graphitteilchen in der Folie aufweisen, kann die Gaspermeabilität nicht unter einem bestimmten Wert verringert werden. Wenn ferner solche Graphitfolien, die beispielsweise als Trennschicht in Brennstoffzellen eingesetzt werden, in Berührung mit

Flüssigkeit wie Phosphorsäure kommen, gelangt die Flüssigkeit in die kleinen erwähnten Hohl- oder Zwischenräume, was im Ergebnis zu unerwünschten Quellscheinungen der Folie führt. Da außerdem die bekannten Graphitfolien über eine geringe Kratzhärte verfügen, muß bei ihrer Handhabung große Sorgfalt geübt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Herstellen einer verstärkten, flexiblen Graphitfolie verfügbar zu machen, mit der diese Nachteile überwunden werden, insbesondere eine flexible Graphitfolie mit verbesserter mechanischer Festigkeit und geringer Gaspermeabilität, die das unerwünschte Quellverhalten nicht zeigt.

Zur Lösung der Aufgabe wird gemäß der Erfindung ein Verfahren entsprechend dem kennzeichnenden Teil des Hauptanspruchs vorgeschlagen, wobei die Ansprüche 2 bis 5 bevorzugte Ausbildungsweisen beinhalten. Nach den Ansprüchen 6 bis 8 wird gemäß Erfindung eine Graphitfolie erhalten, die sich auszeichnet durch eine Gaspermeabilität von $0,2 \times 10^{-4}$ bis $1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s} \cdot \text{mbar}$, eine Quellzahl von nicht mehr als 6 und eine Zugfestigkeit von 0,05 bis 0,5 N/mm².

In der beigefügten Zeichnung ist die Beziehung zwischen dem Gehalt an Phenolharz in einer flexiblen Graphitfolie und der Zugfestigkeit derselben dargestellt.

Zur Herstellung der flexiblen Graphitfolie gemäß Erfindung imprägniert man eine flexible Graphitfolie mit einem wärmehärtbaren Harz bei verringertem Druck und unterwirft anschließend das Harz der Wärmehärtung.

Die gemäß Erfindung angewandte flexible Graphitfolie kann irgendein handelsübliches Produkt sein.

Als wärmehärtbares Harz gemäß Erfindung werden Phenolharz- oder Epoxyharz-Klebstoffmittel mit einer Carbonisierungsausbeute von mehr als 20% eingesetzt. Als Phenolharz-Klebstoffmittel sind z. B. solche vom Resol-Typ verwendbar, die in Ketonen oder Alkoholen gelöst sind und wobei der Harzgehalt 10 bis 30 Gew.-% beträgt; als Epoxyharz-Klebstoffmittel kommen z. B. handelsübliche Epoxyharze in flüssigem Zustand bei Raumtemperatur in Frage. Ein solches wärmehärtbares Harz wird vorzugsweise in die flexible Graphitfolie in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% imprägniert.

Gemäß Erfindung wird eine flexible Graphitfolie zuerst in einer bestimmten Menge der Klebstoffmittel ein- bzw. untergetaucht, z. B. in wärmehärtbaren Phenolharz-Klebstoffmitteln, die sich in einem Kessel befinden und die ganze Oberfläche der Folie bedecken.

Ein besseres Ergebnis läßt sich erzielen, wenn man die flexible Graphitfolie einer Entlüftungsbehandlung unterwirft, bevor man sie in die Klebstoffmittelharzlösung ein- bzw. untertaucht. Die Entlüftungsbehandlung ist gemäß Erfindung jedoch nicht wesentlich, die erfindungsgemäß beabsichtigte Wirkung kann auch in zufriedenstellender Weise durch die Eintauchbehandlung ohne Entlüftung erreicht werden.

Die vorbereitende Entlüftungsbehandlung kann vorteilhaft dadurch erfolgen, daß man die flexible Graphitfolie und ein die Klebstoffmittel enthaltendes Gefäß in eine Druckverringereinrichtung setzt, der Entlüftungsbehandlung unterwirft, den Druck in der Einrichtung einmal wieder auf Umgebungsdruck bringt, und dabei die Folie in die Klebstoffmittel zur Druckverringerebehandlung taucht.

Alternativ dazu kann die vorbereitende Entlüftungsbehandlung wie oben beschrieben dadurch erfolgen, daß man eine flexible Graphitfolie in ein Gefäß gibt, das

die Folie enthaltende Gefäß in eine Druckverringereinrichtung setzt und dann das Gefäß vermindertem Druck durch Entfernung der darin befindlichen Luft aussetzt.

Dann bringt man nach und nach die flüssigen Klebmittel in das die flexible Graphitfolie enthaltende Behältnis und die unter Unterdruck befindliche entgaste Graphitfolie wird mit den flüssigen Klebmitteln imprägniert, worauf man die Druckverringereungsbehandlung anschließt.

Wenn man die vorbereitende Entlüftung wegläßt, taucht man die Graphitfolie direkt in die flüssigen Klebmittel ein und unterwirft sie dann der Druckverringereungsbehandlung.

Im Anschluß an die oben beschriebene Eintauchstufe wird die mit der Lösung des Klebstoffharzes imprägnierte Graphitfolie zusammen mit dem Gefäß in die Druckverringereinrichtung gegeben, worauf entlüftet wird und die gasförmigen Bestandteile in den Klebmitteln und in der Graphitfolie bei vermindertem Druck evakuiert werden.

Da die Vergasung der niedrig siedenden Bestandteile in den Klebmitteln bei einem verminderten Druck von etwa 6,7 kPa oder weniger beginnt, läßt man den Druck einmal auf Umgebungsdruck zurückkehren, worauf man den Druck wieder vermindert. Durch die Maßnahme des Zurückbringens des Drucks in dem Behältnis auf den Umgebungsdruck wird die Entfernung oder Evakuierung der in den Klebmitteln und der Graphitfolie enthaltenen Gase beschleunigt. Nach mehrmaliger Wiederholung der Entlüftungsbehandlung, welche die Stufen der Druckverminderung, der Rückkehr zum Umgebungsdruck und der Druckverminderung umfaßt, wird die Graphitfolie aus der Druckverringereinrichtung entnommen, und die auf den Flächen der Folie abgelagerten Klebstoffe werden entfernt. Dann werden die Klebmittel durch Heißpressen gehärtet.

Das Heißpressen erfolgt bei 120 bis 160°C, einem Druck von 0,5 bis 1,5 bar während 10 bis 60 Minuten und vorzugsweise bei etwa 140°C, bei einem Druck von etwa 1 bar während etwa 20 Minuten.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren verstärkte Graphitfolie besitzt eine verbesserte mechanische Festigkeit, z. B. Biegefestigkeit und, insbesondere Kratzhärte, eine verminderte Gaspermeabilität und das auf der Folie stattfindende Quellen, das wie oben beschrieben auf Instruktion oder Eindringen von Flüssigkeit wie Methanol beruht, findet kaum statt. Die verstärkte flexible Graphitfolie gemäß Erfindung besitzt eine Zugfestigkeit von 0,05 bis 0,5 N/mm², eine Gaspermeabilität von $0,2 \times 10^{-4}$ bis $1,6 \times 10^{-4}$ cm²/s · mbar und eine Quellzahl von nicht mehr als 6. Ein Material, das durch Calcinieren der flexiblen Graphitfolie mit diesen hervorragenden Eigenschaften bei einer Temperatur über 800°C entsteht, ist wertvoll zur Anwendung für Trennschichten in Brennstoffzellen oder dergleichen.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung erläutern. In dem Beispiel wird unter "Gaspermeabilität" die Permeationsmenge an gasförmigem Sauerstoff verstanden, die bei einem Differenzdruck oder Wirkdruck von 1 bar bestimmt wird. Mit "Quellzahl" oder "Quellverhältnis" wird die Zahl der gequollenen Teile bezeichnet, die visuell auf den Oberflächen eines Folienbereichs von 10 × 10 (cm) nach Eintauchen der Folie in eine Methanolösung während eines ganzen Tage, bzw. Tag und Nacht beobachtet werden kann.

Beispiel

Wärmehärtbare Phenolharz-Klebmittel wurden in einem Behälter in eine Druckverringereinrichtung gebracht. Separat davon wurde eine handelsübliche Graphitfolie in dieselbe Druckverringereinrichtung gegeben.

Mit Hilfe einer Vakuumpumpe wurde der Innendruck der Einrichtung auf etwa 6,7 kPa evakuiert. Etwa 1 Minute nach dem Evakuieren begannen die niedrig siedenden Bestandteile in dem Klebmittel zu verdampfen. Zu diesem Zeitpunkt wurde in der Einrichtung einmal wieder Umgebungsdruck hergestellt und die entgaste Folie wurde völlig in die entgaste Klebmittellösung eingetaucht.

Dann wurde der Druck innerhalb der Einrichtung erneuert durch Evakuieren auf etwa 6,7 kPa vermindert, wieder auf Umgebungsdruck gebracht, wenn sich aus den Klebmitteln Gasblasen zu entwickeln begannen und anschließend wurde der Innendruck des Behälters erneut auf etwa 6,7 kPa vermindert. Diese Behandlung wurde dreimal wiederholt.

Dann wurde die Graphitfolie entnommen und die auf den Oberflächen derselben befindlichen Klebstoffe wurden entfernt. Anschließend wurde die Folie bei 140°C und einem Druck von 1 bar während 20 Minuten heißgepreßt.

Die physikalischen Eigenschaften der so erhaltenen Folie sind in der Tabelle gezeigt im Vergleich mit denen der Folie vor der Behandlung. Die Beziehung zwischen dem Gehalt an Phenol in der Folie und dem Grad der Verbesserung der Zugfestigkeit derselben ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Tabelle

Physikalische Eigenschaften der Folie vor und nach der Behandlung gemäß Erfindung

	Vor der Behandlung	Nach der Behandlung
Gaspermeabilität (cm ² /s · mbar)	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
Quellzahl (Zahl pro 10 cm × 10 cm)	120	2
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,03	0,09
Gewicht (g. 10 cm × 10 cm Probe)	4,01	4,46

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen